

103(a)

CLIPPEDIMAGE= JP02000294239A

PAT-NO: JP02000294239A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000294239 A

TITLE: MANUFACTURE OF SPINEL TYPE LITHIUM MANGANATE

PUBN-DATE: October 20, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NUMATA, KOICHI	N/A
KAMATA, TSUNEYOSHI	N/A
NAKAJIMA, TAKUYA	N/A
ARIMOTO, SHINJI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MITSUI MINING & SMELTING CO LTD	N/A
MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD	N/A

APPL-NO: JP11101273

APPL-DATE: April 8, 1999

INT-CL (IPC): H01M004/58;C01G045/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method of spinel type lithium manganate restraining a manganese elution quantity and improving battery characteristics at a high temperature such as high temperature storage characteristics and high temperature charge/discharge cycle characteristics.

SOLUTION: Electrodeposited manganese dioxide is neutralized by lithium hydroxide. After neutralization, electrolytic manganese dioxide containing 0.02-0.5 wt.% of lithium is mixed with a lithium raw material, and then is fired. The manganese dioxide is crushed before or after neutralization by the lithium hydroxide.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] After making this invention into the positive-electrode material for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries in detail about the manufacture method of a spinel type manganic acid lithium, it suppresses the elution volume of manganese and relates to the manufacture method of the spinel type manganic acid lithium which raised the elevated-temperature property of cells, such as an elevated-temperature preservation property and an elevated-temperature cycle property.

[0002]

[Description of the Prior Art] The need of the rechargeable battery as those power supplies for a drive is increasing by rapid progress of portable-izing of a personal computer in recent years, a telephone, etc., and cordless-izing. Especially since a nonaqueous electrolyte rechargeable battery has small and high-energy density most also in it, it is expected. As a positive-electrode material of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which fills the above-mentioned request, there are a cobalt acid lithium (LiCoO_2), a nickel acid lithium (LiNiO_2), a manganic acid lithium (LiMn_2O_4), etc. Since these multiple oxides have the voltage beyond 4V to the lithium, they may serve as a cell which has high-energy density.

[0003] LiNiO_2 among [LiCoO_2] the above-mentioned multiple oxides It is LiMn_2O_4 to geometric capacity being about 280 mAh/g. That the manganic acid ghost which serves as a raw material with 148 mAh/g although it is small is abundant, and cheap, and LiNiO_2 Since there is no thermal instability nature at the time of charge [like], it is thought that it is suitable for EV use.

[0004] However, since Mn is eluted in an elevated temperature, this manganic acid lithium (LiMn_2O_4) has the problem of being inferior to the cell property in elevated temperatures, such as elevated-temperature shelf life and an elevated-temperature cycle property.

[0005] Therefore, when it considers as the positive-electrode material for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries, the purpose of this invention suppresses the manganese elution volume at the time of charge, and is to offer the nonaqueous electrolyte rechargeable battery using the positive-electrode material which consists of the manufacture method of a spinel type manganic acid lithium and this manganic acid lithium which raised the cell property in elevated temperatures, such as elevated-temperature shelf life and an elevated-temperature cycle property, and this positive-electrode material.

[0006]

[Means for Solving the Problem] Since the electrolytic manganese dioxide is cheap and abundant, it is suitable as a manganese raw material of a spinel type manganic acid lithium. Usually, as for an electrolytic manganese dioxide, soda neutralization is given after electrolysis to an alkaline-manganese-dioxide-cell use. In the electrolytic manganese dioxide by which soda neutralization was carried out, it is known that a small amount of sodium will remain, and it depends for this amount of sodium on neutralization conditions. When a lithium neutralizes similarly, a small amount of lithium remains in an electrolytic manganese dioxide, and it depends for the amount on neutralization conditions.

[0007] When this invention persons specified this paying attention to the neutralization conditions of an electrolytic manganese dioxide, the reason carried out the knowledge of the ability of the spinel type manganic acid lithium obtained although it was unknown to attain the above-mentioned purpose.

[0008] Invention of the manufacture method of the spinel type manganic acid lithium of [a claim 1] based on this knowledge is the manufacture method of the spinel type manganic acid lithium characterized by neutralizing manganese dioxide which carried out the electrolytic deposition by the lithium hydroxide, mixing [a lithium raw material and] and calcinating the electrolytic manganese dioxide which contains the lithium after neutralization 0.02 to

0.5% of the weight.

[0009] Invention of [a claim 2] is characterized by grinding manganese dioxide in either after [before neutralization by the above-mentioned lithium hydroxide] neutralization in a claim 1.

[0010] Invention of [a claim 3] is characterized by the mean particle diameter of manganese dioxide after the above-mentioned trituration being 5-30 micrometers in a claim 2.

[0011] Invention of [a claim 4] is characterized by performing the above-mentioned baking above 750 degrees C in a claim 1 or any 1 term of 3.

[0012] Invention of the positive-electrode material for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries of [a claim 5] is characterized by the bird clapper from the spinel type manganic acid lithium obtained by the above-mentioned claim 1 or the manufacture method given in 4.

[0013] Invention of the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of [a claim 6] is characterized by constituting the positive electrode, lithium alloy, or lithium which used the positive-electrode material of a publication for the above-mentioned claim 5 from occlusion, a negative electrode which can devolatilize, and nonaqueous electrolyte.

[0014]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, this invention is explained in detail. In this invention, an electrolytic manganese dioxide is used as a manganese raw material of a spinel type manganic acid lithium.

[0015] The electrolytic manganese dioxide in this invention is obtained by the following method. For example, using a carbon board for cathode, using a titanium board for an anode plate, and warming using the manganese-sulfate solution of predetermined concentration as the electrolytic solution, it electrolyzes with fixed current density and electrocrystallization of manganese dioxide is carried out to cathode. next, manganese dioxide which carried out electrocrystallization -- from an anode plate -- exfoliating -- predetermined grain size -- it grinds to 5-30 micrometers of mean particle diameters preferably

[0016] In a nonaqueous electrolyte rechargeable battery, since positive-electrode material is processed into the thick film which is about 100 micrometers of thickness, if grain size is too large, a crack etc. will be generated and it will be hard to form a uniform thick film. Then, when a spinel type manganic acid lithium is compounded as an average grain size by using a 5-30-micrometer electrolytic manganese dioxide as a raw material, additional trituration may serve as nothing positive-electrode material suitable for film production. In this way, if a lithium neutralizes the electrolytic manganese dioxide of a particle, that from which a lithium becomes easier to be distributed over homogeneity will be presumed.

[0017] The electrolytic manganese dioxide ground by this predetermined grain size is rinsed and dried after lithium neutralization. As lithium neutralization, it is specifically neutralized by the lithium hydroxide. In addition, especially the sequence of trituration and neutralization is not limited but may be pulverized after neutralization.

[0018] Although the manganese elution volume in an elevated temperature will be reduced if the amount of lithiums in the neutralized electrolytic manganese dioxide has 0.02-0.5 desirable % of the weight and it increases more than 0.5 % of the weight, initial service capacity decreases. Less than 0.02 % of the weight of the effect is insufficient.

[0019] In this invention, it mixes with a lithium raw material, this electrolytic manganese dioxide is calcinated, and a spinel type manganic acid lithium is obtained. As a lithium raw material, a lithium carbonate (Li_2CO_3), a lithium nitrate (LiNO_3), a lithium hydroxide (LiOH), etc. are mentioned. As for the Li/Mn mole ratio of an electrolytic manganese dioxide and a lithium raw material, 0.50-0.60 are desirable.

[0020] In order to obtain a bigger reaction area, as for these electrolytic manganese dioxides and a lithium raw material it is also desirable to grind before raw material mixture or to the back. Even if it remains as it is, you may use weighing capacity and the mixed raw material, corning. Wet or dry type is sufficient as the granulation method, and the flakes granulation using a knockout granulation, a rolling granulation, fluidized bed granulation, mixing granulation, spray drying granulation, the pressurization molding granulation, or the roll is sufficient as it.

[0021] Thus, the obtained raw material is thrown in in a firing furnace, and a spinel type manganic acid lithium is obtained by calcinating at 600-1000 degrees C. although at least about 600 degrees C come out enough for obtaining the spinel type manganic acid lithium of a single phase, since grain growth does not progress [burning temperature] with a low -- the burning temperature of 750 degrees C or more -- the burning temperature of 850 degrees C or more is preferably needed As a firing furnace used here, rotary kiln or a gentle placement furnace is illustrated. A firing time is 5 - 20 hours preferably for 1 hour or more in order to obtain a uniform reaction. This spinel type manganic acid lithium is used as a positive-electrode material of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery.

[0022] It considers as a mixture. the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of this invention -- the above-mentioned positive-electrode material, electric conduction material, such as carbon black, and binders, such as a Teflon (tradename : polytetrafluoroethylene) binder, -- mixing -- a positive electrode -- Occlusion and the material which can

devolatilize are used for a negative electrode in lithiums, such as a lithium alloy or carbon. moreover, as a non-drainage system electrolyte Although the thing which dissolved lithium salt, such as a 6 fluoride [phosphoric-acid] lithium (LiPF₈), in mixed solvents, such as ethylene carbonate-dimethyl carbonate, or the thing which made them the gel electrolyte is used, it is not limited especially.

[0023] Since the nonaqueous electrolyte rechargeable battery of this invention can suppress elution of the manganese in a charge state, it can raise the cell property in elevated temperatures, such as elevated-temperature preservation and an elevated-temperature cycle property.

[0024]

[Example] Hereafter, although this invention is concretely explained based on an example etc., especially this invention is not limited to this.

[0025] As the electrolytic solution of [example 1] manganese, the manganese-sulfate solution of the sulfuric-acid concentration of 50g/l. and manganese concentration 40 g/l was prepared. The temperature of this electrolytic solution is warmed so that it may become 95 degrees C, a carbon board is used for cathode, a titanium board is used for an anode plate, and it is 60 A/m². It electrolyzed with current density. Subsequently, it exfoliated, manganese dioxide which carried out electrocrystallization to the anode plate was ground for the chip 7mm or less, and this chip was further ground to about 20 micrometers of mean particle diameters.

[0026] 20l. water washed 10kg of this manganese dioxide, and 20l. water was added again after discharging a wash water. Neutralization processing was carried out for 24 hours, dissolving and agitating 35g of lithium hydroxides here, and it dried after rinsing and filtration (50 degrees C, 12 hours). About the obtained powder, a lithium content is shown in Table 1.

[0027] The lithium carbonate was added and it mixed so that a Li/Mn mole ratio might become 1kg of manganese dioxide of about 20 micrometers of this mean particle diameter with 0.54, and among the core-box furnace, it calcinated at 800 degrees C for 20 hours, and the spinel type manganic acid lithium was obtained.

[0028] thus, the obtained spinel type manganic acid lithium -- as 80 weight sections and an electric conduction agent -- as the carbon plaque 15 weight section and a binder -- the polytetrafluoroethylene 5 weight section -- mixing -- a positive electrode -- the mixture was produced

[0029] this positive electrode -- the coin type nonaqueous electrolyte rechargeable battery shown in drawing 1 using a mixture was produced That is, spot soldering of the charge collector 3 same with the inside of the positive-electrode case 1 made from the stainless steel of organic-proof electrolytic-solution nature made from stainless steel is carried out. the upper surface of a charge collector 3 -- the above-mentioned positive electrode -- the positive electrode 5 which consists of a mixture is stuck by pressure The separator 6 made of microporosity polypropylene resin which sank the electrolytic solution into the upper surface of a positive electrode 5 is arranged. The obturation board 2 which joined the negative electrode 4 which consists of a metal lithium caudad to opening of the positive-electrode case 1 is arranged on both sides of the gasket 7 made from polypropylene, and, thereby, the cell is sealed. The obturation board 2 serves as a negative-electrode terminal, and is the same product made from stainless steel as the positive-electrode case 1. The diameters of a cell are 20mm and 1.6mm of cell total amounts. That in which what carried out [dimethoxyethane / 1 and 3-/ ethylene carbonate,] volume mixture was used as the solvent, and one mol /of 6 fluoride / phosphoric-acid / lithiums was dissolved l. by making this into a solute was used for the electrolytic solution.

[0030] Thus, the charge and discharge test was performed about the obtained cell. It is carried out in 20 degrees C and charge and discharge tests are current density 0.5 mA/cm² It carried out and carried out in voltage 4.3V to 3.0V. Moreover, after charging by 4.3V and saving this cell for three days under 80-degree C environment, the preservation property of a cell was checked by making service capacity of these cells into a capacity maintenance factor. The measurement result of initial service capacity and an elevated-temperature preservation capacity maintenance factor is shown in Table 1.

[0031] The spinel type manganic acid lithium was compounded like the example 1 except having set the lithium-hydroxide addition in the case of neutralization of a [example 2] electrolytic manganese dioxide to 55g. A lithium content is shown in Table 1. Moreover, a coin type nonaqueous electrolyte rechargeable battery is produced like an example 1 by making this spinel type manganic acid lithium into positive-electrode material, initial service capacity and an elevated-temperature preservation capacity maintenance factor are measured, and the result is shown in Table 1.

[0032] The spinel type manganic acid lithium was compounded like the example 1 except having set the lithium-hydroxide addition in the case of neutralization of a [example 3] electrolytic manganese dioxide to 85g. A lithium content is shown in Table 1. Moreover, a coin type nonaqueous electrolyte rechargeable battery is produced like an example 1 by making this spinel type manganic acid lithium into positive-electrode material, initial service capacity

and an elevated-temperature preservation capacity maintenance factor are measured, and the result is shown in Table 1.

[0033] The spinel type manganic acid lithium was compounded like the example 1 except having set the lithium-hydroxide addition in the case of neutralization of a [example 4] electrolytic manganese dioxide to 130g. A lithium content is shown in Table 1. Moreover, a coin type nonaqueous electrolyte rechargeable battery is produced like an example 1 by making this spinel type manganic acid lithium into positive-electrode material, initial service capacity and an elevated-temperature preservation capacity maintenance factor are measured, and the result is shown in Table 1.

[0034] The spinel type manganic acid lithium was compounded like the example 1 except having set the lithium-hydroxide addition in the case of neutralization of a [example 5] electrolytic manganese dioxide to 180g. A lithium content is shown in Table 1. Moreover, a coin type nonaqueous electrolyte rechargeable battery is produced like an example 1 by making this spinel type manganic acid lithium into positive-electrode material, initial service capacity and an elevated-temperature preservation capacity maintenance factor are measured, and the result is shown in Table 1.

[0035] The spinel type manganic acid lithium was compounded like the example 2 except having made [example 6] burning temperature into 900 degrees C. A lithium content is shown in Table 1. Moreover, a coin type nonaqueous electrolyte rechargeable battery is produced like an example 1 by making this spinel type manganic acid lithium into positive-electrode material, initial service capacity and an elevated-temperature preservation capacity maintenance factor are measured, and the result is shown in Table 1.

[0036] The spinel type manganic acid lithium was compounded like the example 2 except having made [example 7] burning temperature into 700 degrees C. A lithium content is shown in Table 1. Moreover, a coin type nonaqueous electrolyte rechargeable battery is produced like an example 1 by making this spinel type manganic acid lithium into positive-electrode material, initial service capacity and an elevated-temperature preservation capacity maintenance factor are measured, and the result is shown in Table 1.

[0037] The spinel type manganic acid lithium was performed like the example 1 except having not neutralized the [example 1 of comparison] electrolytic manganese dioxide (addition of 0g of a lithium hydroxide), and having carried out. A lithium content is shown in Table 1. Moreover, a coin type nonaqueous electrolyte rechargeable battery is produced like an example 1 by making this spinel type manganic acid lithium into positive-electrode material, initial service capacity and an elevated-temperature preservation capacity maintenance factor are measured, and the result is shown in Table 1.

[0038]

[Table 1]

	(重量%)	初期放電容量 (mAh/g)	高温保存容量維持率 (%)
実施例 1	0.02	123	69
実施例 2	0.09	121	75
実施例 3	0.13	118	78
実施例 4	0.17	115	81
実施例 5	0.23	110	84
実施例 6	0.09	116	85
実施例 7	0.09	121	68
比較例 1	0	124	64

[0039] The spinel type manganic acid lithium was compounded like the example 1 except having set the mean particle diameter at the time of trituration of a [example 8] electrolytic manganese dioxide to 5 micrometers. A coin type nonaqueous electrolyte rechargeable battery is produced like an example 1 by making this spinel type manganic acid lithium into positive-electrode material, and they are two sorts of current density, and 0.5 mA/cm². 1.0mA/cm² It evaluates and is 0.5 mA/cm². Service capacity of current density is set to 100, and it is 1.0 mA/cm². The service-capacity ratio was expressed as a current load factor. A current load factor is shown in Table 2.

[0040] The evaluation same about the coin type nonaqueous electrolyte rechargeable battery produced in the [example 9] example 1 as an example 8 was performed. A current load factor is shown in Table 2. The spinel type manganic acid lithium was compounded like the example 1 except having set the mean particle diameter at the time of trituration of example 10 electrolytic manganese dioxide to 30 micrometers. The coin type nonaqueous electrolyte rechargeable battery was produced like the example 1 by having made this spinel type manganic acid lithium into positive-electrode material, and the same evaluation as an example 8 was performed. A current load factor is shown in Table 2.

[0041] The spinel type manganic acid lithium was compounded like the example 1 except having set the mean particle diameter at the time of trituration of a [example 11] electrolytic manganese dioxide to 35 micrometers. The coin type nonaqueous electrolyte rechargeable battery was produced like the example 1 by having made this spinel type manganic acid lithium into positive-electrode material, and the same evaluation as an example 8 was performed. A current load factor is shown in Table 2.

[0042]

[Table 2]

	平均粒径 (μm)	電流負荷率 (%)
実施例 8	5	9.4
実施例 9	2.0	8.9
実施例 10	3.0	8.6
実施例 11	3.5	7.6

[0043]

[Effect of the Invention] As explained above, by using the spinel type manganic acid lithium obtained by the manufacture method of this invention as a positive-electrode material for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries the manganese elution volume at the time of charge can be suppressed, and the cell property in elevated temperatures, such as an elevated-temperature preservation property and an elevated-temperature cycle property, can be raised, and a current load factor can be improved.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture method of the spinel type manganic acid lithium characterized by neutralizing manganese dioxide which carried out the electrolytic deposition by the lithium hydroxide, mixing [a lithium raw material and] and calcinating the electrolytic manganese dioxide which contains the lithium after neutralization 0.02 to 0.5% of the weight.

[Claim 2] The manufacture method of the spinel type manganic acid lithium characterized by grinding manganese dioxide in either after [before neutralization by the above-mentioned lithium hydroxide] neutralization in a claim 1.

[Claim 3] The manufacture method of the spinel type manganic acid lithium characterized by the mean particle diameter of manganese dioxide after the above-mentioned pulverization being 5-30 micrometers in a claim 2.

[Claim 4] The manufacture method of the spinel type manganic acid lithium characterized by performing the above-mentioned baking above 750 degrees C in a claim 1 or any 1 term of 3.

[Claim 5] Positive-electrode material for nonaqueous electrolyte rechargeable batteries characterized by the bird clapper from the spinel type manganic acid lithium obtained by the above-mentioned claim 1 or the manufacture method given in 4.

[Claim 6] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery characterized by the above-mentioned claim 5 constituting the positive electrode, lithium alloy, or lithium using positive-electrode material of a publication from occlusion, a negative electrode which can devolatize, and nonaqueous electrolyte.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-294239

(P2000-294239A)

(43) 公開日 平成12年10月20日 (2000. 10. 20)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	4 G 0 4 8
C 0 1 G 45/00		C 0 1 G 45/00	5 H 0 0 3

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-101273

(22) 出願日 平成11年4月8日 (1999. 4. 8)

(71) 出願人 000006183

三井金属鉱業株式会社

東京都品川区大崎1丁目11番1号

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 稻田 幸一

広島県竹原市港町1丁目8番11号

(72) 発明者 鎌田 恒好

広島県竹原市本町2丁目7番1号

(74) 代理人 100078499

弁理士 光石 俊郎 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スピネル型マンガン酸リチウムの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 マンガンの溶出量を抑制し、高温保存特性、高温サイクル特性等の電池の高温特性を向上させたスピネル型マンガン酸リチウムの製造方法を提供する。

【解決手段】 電解析出した二酸化マンガンを水酸化リチウムで中和し、中和後のリチウムを0.02~0.5重量%含む電解二酸化マンガン进行リチウム原料と混合、焼成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解析出した二酸化マンガンを水酸化リチウムで中和し、中和後のリチウムを0.02~0.5重量%含む電解二酸化マンガンのリチウム原料と混合、焼成することを特徴とするスピネル型マンガン酸リチウムの製造方法。

【請求項2】 請求項1において、上記水酸化リチウムでの中和の前または中和の後のいずれかで二酸化マンガンを粉砕することを特徴とするスピネル型マンガン酸リチウムの製造方法。

【請求項3】 請求項2において、上記粉砕後の二酸化マンガンの平均粒径が5~30 μ mであることを特徴とするスピネル型マンガン酸リチウムの製造方法。

【請求項4】 請求項1乃至3のいずれか1項において、上記焼成が750℃以上で行われることを特徴とするスピネル型マンガン酸リチウムの製造方法。

【請求項5】 上記請求項1乃至4に記載の製造方法によって得られたスピネル型マンガン酸リチウムからなることを特徴とする非水電解質二次電池用正極材料。

【請求項6】 上記請求項5に記載の正極材料を用いた正極とリチウム合金もしくはリチウムを吸蔵・脱蔵できる負極と非水電解質とから構成されることを特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はスピネル型マンガン酸リチウムの製造方法に関し、詳しくは、非水電解質二次電池用正極材料とした後に、マンガンの溶出量を抑制し、高温保存特性、高温サイクル特性等の電池の高温特性を向上させたスピネル型マンガン酸リチウムの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】近年のパソコンや電話等のポータブル化、コードレス化の急速な進歩によりそれらの駆動用電源としての二次電池の需要が高まっている。その中でも非水電解質二次電池は最も小型かつ高エネルギー密度を持つため特に期待されている。上記の要望を満たす非水電解質二次電池の正極材料としてはコバルト酸リチウム(LiCoO₂)、ニッケル酸リチウム(LiNiO₂)、マンガン酸リチウム(LiMn₂O₄)等がある。これらの複合酸化物はリチウムに対し4V以上の電圧を有していることから、高エネルギー密度を有する電池となり得る。

【0003】上記の複合酸化物のうちLiCoO₂、LiNiO₂は理論容量が280mAh/g程度であるのに対し、LiMn₂O₄は148mAh/gと小さいが原料となるマンガン酸化物が豊富で安価であることや、LiNiO₂のような充電時の熱的不安定性がないこと

から、EV用途に適していると考えられている。

【0004】しかしながら、このマンガン酸リチウム(LiMn₂O₄)は、高温においてMnが溶出するため、高温保存性、高温サイクル特性等の高温での電池特性に劣るという問題がある。

【0005】従って、本発明の目的は、非水電解質二次電池用正極材料とした時に、充電時のマンガン溶出量を抑制し、高温保存性、高温サイクル特性等の高温での電池特性を向上させたスピネル型マンガン酸リチウムの製造方法および該マンガン酸リチウムからなる正極材料、並びに該正極材料を用いた非水電解質二次電池を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】電解二酸化マンガンは安価、豊富であることから、スピネル型マンガン酸リチウムのマンガン原料として好適である。通常、電解二酸化マンガンは電解後に、アルカリマンガン電池用途にはソーダ中和が施される。ソーダ中和された電解二酸化マンガン中には少量のナトリウムが残留することが知られており、このナトリウム量は中和条件に依存する。同様にリチウムで中和を行った場合も電解二酸化マンガン中には少量のリチウムが残留し、その量は中和条件に依存する。

【0007】本発明者らは、電解二酸化マンガンの中和条件に着目し、これを特定することにより、理由は不明であるが得られたスピネル型マンガン酸リチウムが上記目的を達成し得ることを知見した。

【0008】かかる知見に基づく「請求項1」のスピネル型マンガン酸リチウムの製造方法の発明は、電解析出した二酸化マンガンを水酸化リチウムで中和し、中和後のリチウムを0.02~0.5重量%含む電解二酸化マンガンのリチウム原料と混合、焼成することを特徴とするスピネル型マンガン酸リチウムの製造方法。

【0009】「請求項2」の発明は、請求項1において、上記水酸化リチウムでの中和の前または中和の後のいずれかで二酸化マンガンを粉砕することを特徴とする。

【0010】「請求項3」の発明は、請求項2において、上記粉砕後の二酸化マンガンの平均粒径が5~30 μ mであることを特徴とする。

【0011】「請求項4」の発明は、請求項1乃至3のいずれか1項において、上記焼成が750℃以上で行われることを特徴とする。

【0012】「請求項5」の非水電解質二次電池用正極材料の発明は、上記請求項1乃至4に記載の製造方法によって得られたスピネル型マンガン酸リチウムからなることを特徴とする。

【0013】「請求項6」の非水電解質二次電池の発明は、上記請求項5に記載の正極材料を用いた正極とリチウム合金もしくはリチウムを吸蔵・脱蔵できる負極と非

水電解液とから構成されることを特徴とする。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明において、スピネル型マンガン酸リチウムのマンガン原料として、電解二酸化マンガンを用いる。

【0015】本発明における電解二酸化マンガンは、次の方法によって得られる。例えば、電解液として所定濃度の硫酸マンガン溶液を用い、陰極にカーボン板、陽極にチタン板を用い、加温しつつ、一定の電流密度で電解を行い、陰極に二酸化マンガン電析させる。次に、電析した二酸化マンガンを陽極から剥離し、所定粒度、好ましくは平均粒径5〜30 μ mに粉砕する。

【0016】非水電解質二次電池では、正極材料が膜厚100 μ m程度の厚膜に加工されるため、粒度が大きすぎるとひび割れ等が発生し、均一な厚膜が形成しにくい。そこで、平均粒度として5〜30 μ mの電解二酸化マンガンを原料としてスピネル型マンガン酸リチウムを合成すると、追加の粉砕なしに、製膜に適した正極材料となり得る。こうして微粒の電解二酸化マンガンをリチウムにて中和すると、リチウムがより均一に分布しやすくなるものと推定される。

【0017】この所定粒度に粉砕された電解二酸化マンガンは、リチウム中和後、水洗、乾燥する。リチウム中和としては、具体的には水酸化リチウムで中和される。なお、粉砕、中和の順序は特に限定されず、中和後、粉砕してもよい。

【0018】中和された電解二酸化マンガン中のリチウム量は、0.02〜0.5重量%が好ましく、0.5重量%より多くなると高温でのマンガン溶出量は低減されるが、初期放電容量が減少する。0.02重量%未満ではその効果は不十分である。

【0019】本発明では、この電解二酸化マンガンをリチウム原料と混合し、焼成してスピネル型マンガン酸リチウムを得る。リチウム原料としては、炭酸リチウム(Li_2CO_3)、硝酸リチウム(LiNO_3)、水酸化リチウム(LiOH)等が挙げられる。電解二酸化マンガンとリチウム原料のLi/Mnモル比は0.50〜0.60が好ましい。

【0020】これら電解二酸化マンガンおよびリチウム原料は、より大きな反応面積を得るために、原料混合前あるいは後に粉砕することも好ましい。秤量、混合された原料はそのままでもあるいは造粒して使用してもよい。造粒方法は、湿式でも乾式でもよく、押し出し造粒、転動造粒、流動造粒、混合造粒、噴霧乾燥造粒、加圧成型造粒、あるいはロール等を用いたフレーク造粒でもよい。

【0021】このようにして得られた原料は焼成炉内に投入され、600〜1000℃で焼成することによって、スピネル型マンガン酸リチウムが得られる。単一相のスピネル型マンガン酸リチウムを得るには600℃程

度でも十分であるが、焼成温度が低いと粒成長が進まないで750℃以上の焼成温度、好ましくは850℃以上の焼成温度が必要となる。ここで用いられる焼成炉としては、ロータリーキルンあるいは静置炉等が例示される。焼成時間は均一な反応を得るため1時間以上、好ましくは5〜20時間である。このスピネル型マンガン酸リチウムは非水電解質二次電池の正極材料として用いられる。

【0022】本発明の非水電解質二次電池では、上記正極材料とカーボンブラック等の導電材とテフロン(商品名:ポリテトラフルオロエチレン)バインダー等の結着剤とを混合して正極合剤とし、また、負極にはリチウム合金、またはカーボン等のリチウムを吸蔵、脱蔵できる材料が用いられ、非水系電解質としては、六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)等のリチウム塩をエチレンカーボネートジメチルカーボネート等の混合溶媒に溶解したもの、あるいはそれらをゲル電解質にしたものが用いられるが、特に限定されるものではない。

【0023】本発明の非水電解質二次電池は充電状態でのマンガンの溶出を抑制することができるので、高温保存、高温サイクル特性等の高温での電池特性を向上させることができる。

【0024】

【実施例】以下、実施例等に基づき本発明を具体的に説明するが、本発明は特にこれに限定されるものではない。

【0025】[実施例1]マンガンの電解液として、硫酸濃度50g/l、マンガン濃度40g/lの硫酸マンガン水溶液を調製した。この電解液の温度を95℃となるように加温して、陰極にカーボン板、陽極にチタン板を用いて、60A/m²の電流密度で電解を行った。次いで、陽極に電析した二酸化マンガンを剥離し、7mm以下のチップに粉砕し、さらにこのチップを平均粒径約20 μ mに粉砕した。

【0026】この二酸化マンガン10kgを20リットルの水で洗浄し、洗浄水を排出後、再度20リットルの水を加えた。ここに水酸化リチウム35gを溶解し、攪拌しながら24時間中和処理し、水洗、ろ過後、乾燥(50℃、12時間)した。得られた粉末について、リチウム含有量を表1に示す。

【0027】この平均粒径約20 μ mの二酸化マンガン1kgにLi/Mnモル比が0.54となるように炭酸リチウムを加えて混合し、箱型炉中、800℃で20時間焼成してスピネル型マンガン酸リチウムを得た。

【0028】このようにして得られたスピネル型マンガン酸リチウムを80重量部、導電剤としてカーボンブラック15重量部および結着剤としてポリ四フッ化エチレン5重量部を混合して正極合剤を作製した。

【0029】この正極合剤を用いて図1に示すコイン型非水電解質二次電池を作製した。すなわち、耐有機電解

液性のステンレス鋼製の正極ケース1の内側には同じくステンレス鋼製の集電体3がスポット溶接されている。集電体3の上面には上記正極合剤からなる正極5が圧着されている。正極5の上面には、電解液を含浸した微孔性のポリプロピレン樹脂製のセパレータ6が配置されている。正極ケース1の開口部には、下方に金属リチウムからなる負極4を接合した封口板2が、ポリプロピレン製のガスケット7を挟んで配置されており、これにより電池は密封されている。封口板2は、負極端子を兼ね、正極ケース1と同様のステンレス鋼製である。電池の直径は20mm、電池総高1.6mmである。電解液には、エチレンカーボネートと1,3-ジメトキシエタンを等体積混合したものを溶媒とし、これを溶質として六フッ化リチウムを1mol/リットル溶解させたものをを用いた。

【0030】このようにして得られた電池について充放電試験を行った。充放電試験は20℃において行われ、電流密度を0.5mA/cm²とし、電圧4.3Vから3.0Vの範囲で行った。また、この電池を4.3Vで充電し、80℃の環境下で3日間保存した後、これらの電池の放電容量を容量維持率として電池の保存特性を確認した。初期放電容量および高温保存容量維持率の測定結果を表1に示す。

【0031】【実施例2】電解二酸化マンガンの中和の際の水酸化リチウム添加量を55gとした以外は、実施例1と同様にスピネル型マンガ酸リチウムの合成を行った。リチウム含有量を表1に示す。また、このスピネル型マンガ酸リチウムを正極材料として実施例1と同様にしてコイン型非水電解質二次電池を作製し、初期放電容量および高温保存容量維持率を測定し、その結果を表1に示す。

【0032】【実施例3】電解二酸化マンガンの中和の際の水酸化リチウム添加量を85gとした以外は、実施例1と同様にスピネル型マンガ酸リチウムの合成を行った。リチウム含有量を表1に示す。また、このスピネル型マンガ酸リチウムを正極材料として実施例1と同様にしてコイン型非水電解質二次電池を作製し、初期放電容量および高温保存容量維持率を測定し、その結果を表1に示す。

【0033】【実施例4】電解二酸化マンガンの中和の

際の水酸化リチウム添加量を130gとした以外は、実施例1と同様にスピネル型マンガ酸リチウムの合成を行った。リチウム含有量を表1に示す。また、このスピネル型マンガ酸リチウムを正極材料として実施例1と同様にしてコイン型非水電解質二次電池を作製し、初期放電容量および高温保存容量維持率を測定し、その結果を表1に示す。

【0034】【実施例5】電解二酸化マンガンの中和の際の水酸化リチウム添加量を180gとした以外は、実施例1と同様にスピネル型マンガ酸リチウムの合成を行った。リチウム含有量を表1に示す。また、このスピネル型マンガ酸リチウムを正極材料として実施例1と同様にしてコイン型非水電解質二次電池を作製し、初期放電容量および高温保存容量維持率を測定し、その結果を表1に示す。

【0035】【実施例6】焼成温度を900℃とした以外は、実施例2と同様にスピネル型マンガ酸リチウムの合成を行った。リチウム含有量を表1に示す。また、このスピネル型マンガ酸リチウムを正極材料として実施例1と同様にしてコイン型非水電解質二次電池を作製し、初期放電容量および高温保存容量維持率を測定し、その結果を表1に示す。

【0036】【実施例7】焼成温度を700℃とした以外は、実施例2と同様にスピネル型マンガ酸リチウムの合成を行った。リチウム含有量を表1に示す。また、このスピネル型マンガ酸リチウムを正極材料として実施例1と同様にしてコイン型非水電解質二次電池を作製し、初期放電容量および高温保存容量維持率を測定し、その結果を表1に示す。

【0037】【比較例1】電解二酸化マンガンの中和を行わなかった（水酸化リチウムの添加量0g）とした以外は、実施例1と同様にスピネル型マンガ酸リチウムを行った。リチウム含有量を表1に示す。また、このスピネル型マンガ酸リチウムを正極材料として実施例1と同様にしてコイン型非水電解質二次電池を作製し、初期放電容量および高温保存容量維持率を測定し、その結果を表1に示す。

【0038】

【表1】

	(重量%)	初期放電容量 (mAh/g)	高温保存容量維持率 (%)
実施例1	0.02	123	69
実施例2	0.09	121	75
実施例3	0.13	118	78
実施例4	0.17	115	81
実施例5	0.23	110	84
実施例6	0.09	116	85
実施例7	0.09	121	68
比較例1	0	124	64

【0039】〔実施例8〕電解二酸化マンガンの粉碎時の平均粒径を $5\mu\text{m}$ とした以外は実施例1と同様にスピネル型マンガン酸リチウムの合成を行った。このスピネル型マンガン酸リチウムを正極材料として実施例1と同様にしてコイン型非水電解質二次電池を作製し、2種の電流密度、 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ と $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ で30

*【表2】

	平均粒径 (μm)	電流負荷率 (%)
実施例8	5	94
実施例9	20	89
実施例10	30	86
実施例11	35	76

【0040】〔実施例9〕実施例1で作製したコイン型非水電解質二次電池について実施例8と同様の評価を行った。表2に電流負荷率を示す。実施例10電解二酸化マンガンの粉碎時の平均粒径を $30\mu\text{m}$ とした以外は、実施例1と同様にスピネル型マンガン酸リチウムの合成を行った。このスピネル型マンガン酸リチウムを正極材料として実施例1と同様にしてコイン型非水電解質二次電池を作製し、実施例8と同様の評価を行った。表2に電流負荷率を示す。

40 【0043】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の製造方法で得られたスピネル型マンガン酸リチウムを非水電解質二次電池用正極材料として用いることによって、充電時のマンガン溶出量を抑制し、高温保存特性、高温サイクル特性等の高温での電池特性を向上させ、また電流負荷率を改善することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例及び比較例のコイン型非水電解質二次電池の縦断面図である。

【0041】〔実施例11〕電解二酸化マンガンの粉碎時の平均粒径を $35\mu\text{m}$ とした以外は、実施例1と同様にスピネル型マンガン酸リチウムの合成を行った。このスピネル型マンガン酸リチウムを正極材料として実施例1と同様にしてコイン型非水電解質二次電池を作製し、実施例8と同様の評価を行った。表2に電流負荷率を示す。

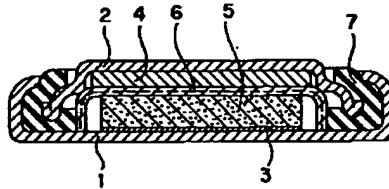
【0042】

*50 【符号の説明】

- 1 正極ケース
- 2 封口板
- 3 集電体
- 4 金属リチウム負極

- 5 正極
- 6 セパレータ
- 7 ガasket

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 中嶋 琢也
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 有元 真司
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB02 AB05 AC06 AD04
AD06 AE05
5H003 AA03 AA04 BA01 BA03 BA04
BA07 BB05 BC06 BD01 BD02
BD04